Versuche

zur

elektrochemischen Oxydation

organischer Stoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

WILHELM MEHRING

aus Linden.

Giessen 1902

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei

Versuche

zur

elektrochemischen Oxydation

organischer Stoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

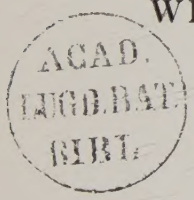
der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

WILHELM MEHRING

aus Linden.



Giessen 1902

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0089

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Die in der Litteratur vorkommenden Aufzeichnungen über elektro-chemische Oxydationsprocesse an organischen, speciell aromatischen Körpern sind nur recht spärlich. Hin und wieder taucht ein Patent auf, welches einen besonderen Fall behandelt, so z. B. die Darstellung von Vanillin, D. R. P. No. 92007, welches im Jahrbuch für Elektrochemie IV. S. 363 zu finden ist. Aus Eugenol wird durch Umlagerung in alkalischer Lösung das Isoeugenol dargestellt und dieses in alkalischer Lösung der Oxydation unterworfen, wo der Effect der ist, dass eine Seitenkette im Benzolkern in die $C\!\!<^{O}_{H}$ Gruppe übergeführt wird. Ein anderes Patent D. R. P. No. 109012 von Darmstädter, Zeitschr. f. angew. Chemie, Jahrg. 1900, Heft 10 S. 249 behandelt die Oxydation organischer Körper im elektrolytischen Bade mit Chromsäure, die an der Anode nach Verbrauch wieder regeneriert wird. Unter genauer Angabe der Versuchsbedingungen dagegen findet sich die Oxydation von Paranitrotoluol zu Paranitrobenzylalkohol von K. Elbs. Hier ist die Methylgruppe bis zur Alkoholgruppe oxydiert worden, eine weitergehende Oxydation bis zur entsprechenden $C\!\!<^{O}_{H}$ Gruppe war dabei nicht eingetreten. Diese und ähnliche weitere Angaben, die an passender Stelle noch näher erwähnt werden, waren

die Veranlassung zur folgenden Arbeit, welche bezwecken sollte, die Wirksamkeit des elektrolytisch in statu nascendi sich bildenden Sauerstoffs auf Methyl respective substituirte Methylgruppen in aromatischen Körpern festzustellen.

Allen Versuchen wurden folgende nach Möglichkeit einzuhaltende Bedingungen zu Grunde gelegt:

1. Eine concentrirte Lösung des zu untersuchenden Körpers;
2. Niedrige Stromdichte an der Anode;
3. Ein Lösungsmittel, welches womöglich der Oxydation nicht selbst unterliegt.

Besondere Änderungen sind bei den einzelnen Versuchen erwähnt. Zur Untersuchung zog ich solche Körper heran, deren Oxydationsprodukte leicht zu ermitteln waren, falls die Reaktionen in einer der rein chemischen analogen Weise verlaufen würden. Ich ging zunächst von nitrirten Produkten aus, die bei gewöhnlichen Reaktionen als stabile Körper gelten und deren Oxydationsprodukte bekannt sind. Genügendes Material stand mir zur Verfügung durch die Nitro-Toluole und das Nitro-Naphtalin. Zu weiteren Untersuchungen dienten die Nitrotoluolsulfonsäuren, Azotoluole und Azotoluolsulfonsäuren, ferner wählte ich die Phenylessigsäure und Zimmtsäure. Die Körper waren immer in einem Lösungsmittel vollständig gelöst, wurden also niemals in suspendiertem Zustande verwandt. Die Wahl der Elektroden war insofern eine beschränkte, als nur solche von unangreifbarem Material Verwendung finden konnten, und zwar benutzte ich durchweg, mit Ausnahme einiger Nebenversuche, ein Platindrahtnetz oder Blech oder eine mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte.

Experimenteller Teil.

Im Anschluss an die von K. Elbs gegebene Vorschrift zur elektrochemischen Oxydation von Para-Nitrotoluol, die in Eisessiglösung unter Zusatz von mässig concentrirter Schwefelsäure mit Platinelektroden ausgeführt wird, versuchte ich zunächst durch andere Zusammensetzung der Flüssigkeit, eventuell unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, z. B. eines Mangansalzes, die Oxydation bis zur $C\langle^{O}_{OH}$ Gruppe durchzuführen. Der Verwendung eines Sauerstoffüberträgers lag der Gedanke zu Grunde, dass die reducirte Manganverbindung an der Anode in demselben Bade zu einer höheren Wertigkeit oxydirt werden sollte, um dann ihre oxydierende Wirkung auf die gelöste Substanz wieder ausüben zu können. Die ersten Versuche führte ich mit Bleielektroden aus. Der hierzu verwendete Apparat bestand aus einem Becherglas, das zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine Thonzelle enthielt. In der Thonzelle befand sich die Kathodenflüssigkeit, verdünnte Schwefelsäure und eine Bleikathode, ausserhalb eine mit PbO_2 überzogene Bleiplatte von 1 qdm Oberfläche als Anode in einem Gemisch von

10 gr Paranitrotoluol
50 ccm Eisessig
10 ccm conc. H_2SO_4
$^1/_2$ gr Chromsulfat in 3 ccm H_2O gelöst.

Eine Thonzelle war bei diesen Versuchen nöthig, um

jegliche Reduktion an der Kathode zu vermeiden. Es stellte sich bald heraus, dass in der so zusammengesetzten Flüssigkeit eine Bleielektrode keine Verwendung finden konnte, da sich ein unlösliches Bleisalz, hauptsächlich Bleisulfat, auf der Oberfläche absetzte und den Stromdurchgang verhinderte. Nachdem die Anode gesäubert war, um sie dann nochmals zu verwenden, musste ich die Elektrolyse unterbrechen, da ich bald denselben Zustand wie vorher erreichte. Ich erkläre die Bildung des Bleisulfats dadurch, dass das Blei von der starken Essigsäure angegriffen wird und dass sich das gebildete Bleiacetat mit der Schwefelsäure zu Bleisulfat umsetzt.

Im folgenden Versuch verwandte ich eine Platinanode. Da sich aber Chromsalze an der Elektrode aus Platin schwerer oxydieren lassen, so fügte ich bei diesem Versuch eine entsprechende Menge Mangansalz hinzu, und zur besseren Leitfähigkeit verdünnte Salpetersäure.

Anodenflüssigkeit:

10 gr Paranitrotoluol $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$
50 ccm Eisessig
10 ccm verd. HNO_3 ungefähr 25 %
2 Tropfen conc. Mangannitrat-Lösung
Platindrahtnetz 10×10 cm.

Als Kathode diente ein Bleistreifen, der in eine Thonzelle mit gesättigter Salpeterlösung tauchte.

Die Beobachtungen während der Elektrolyse waren folgende:

Die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelb und wurde gegen Schluss rot. Gasentwickelung war zu Beginn der Elektrolyse kaum wahrzunehmen, erst am Ende wurde sie lebhafter. Die Stromdichte wurde auf 1 Amp. pro qdm. gehalten. Eingeleitet wurde die theoretische Strommenge. Das unveränderte Nitrotoluol und die Essigsäure wurden mit Wasserdampf abdestilliert. Dabei beobachtete ich, dass sich rote Dämpfe von Stickoxyden entwickelten, die aber

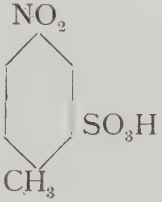
nach einigen Minuten sich nicht mehr bildeten, also eigentlich nur auftraten im ersten Moment des Dampfeintrittes. Nachdem alles unveränderte Nitrotoluol herübergegangen war, unterbrach ich die Destillation. Es wurde etwas mehr als die Hälfte des Ausgangsmaterials zurückerhalten. In der zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisierten nach dem Erkalten gelblich gefärbte, glänzende Blättchen aus, ferner setzte sich auch eine schwarze verharzte Masse ab. Die Blättchen wurden abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Nach dem Trocknen waren es 1,7 gr. Der Schmelzpunkt lag bei 236°.

Da nun der Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit in Wasser, die Form der Blättchen, abgesehen von der schwach gelblichen Farbe, mit den Eigenschaften der p. Nitrobenzoesäure übereinstimmte, so konnte der Körper als die p. Nitrobenzoesäure angesehen werden. Die Bildung des Stickoxydes führte ich darauf zurück, dass ein während der Elektrolyse gebildeter Ester durch den Wasserdampf verseift wurde.

Bei einigen anderen Versuchen wurden die Bedingungen in der Weise geändert, dass teils in der Wärme, teils mit der doppelten Strommenge elektrolysiert wurde, um eine bessere Ausbeute zu erzielen. Ein günstigeres Resultat wurde jedoch nicht erreicht. Ein besonderer Versuch, in dem die HNO_3 durch H_2SO_4 ersetzt war, versagte fast ganz, da nur geringe Spuren von p. Nitrobenzoesäure erhalten wurden. Aus diesen Versuchen allen ist ersichtlich, dass eine Oxydation zur Nitrobenzoesäure auf diese Weise wohl durchführbar ist, aber nicht zur präparativen Darstellung verwertet werden kann.

Durch frühere Versuche war festgestellt worden, dass sich bei der elektrochemischen Oxydation des Ortho-Nitrotoluols in reichlicher Menge Oxalsäure gebildet hatte. Da das Meta-Nitrotoluol in essigsaurer Lösung jedenfalls auch ähnliche Zersetzungsprodukte bei der Oxydation liefern

würde und mir bei allen diesen Versuchen nur die Essigsäure als Lösungsmittel zu Gebote stand, so lag der Gedanke nahe, Körper dieser Art zu untersuchen, die in Wasser löslich sind, um dadurch den Verlauf der Elektrolyse in wässeriger Lösung feststellen zu können. Durch Sulfonieren der Nitrotoluole kommt man zu den in Wasser leicht löslichen Sulfonsäuren. Eine derselben, die P. Nitrotoluolorthosulfonsäure



ist im folgenden näher untersucht.

Darstellung der Paranitrotoluolorthosulfonsäure.

100 gr Paranitrotoluol wurden mit 320 gr rauchender H_2SO_4 4 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Die ganze Flüssigkeit wurde dann in kaltes Wasser geleert, die Hälfte mit Soda, die andere Hälfte mit K_2CO_3 neutralisiert. Man concentriert dann die Flüssigkeit, bis sich Krystalle auf der Oberfläche bilden, und lässt auf 38° erkalten, worauf sich der grösste Teil des sulfonsauren Salzes ausscheidet, der nun colliert wird. Mit Alkohol kann man das getrocknete Natriumsalz der Nitrotoluolsulfonsäure von Na_2SO_4 trennen. Aus Alkohol erhält man glänzende, sich fettig anfühlende farblose Blättchen.

1. Versuch.

Die Zusammensetzung der bei der folgenden Elektrolyse angewandten Flüssigkeit wurde so gewählt, dass auf ein Gramm-Molekul Kaliumsalz ein Gramm-Molekul H_2SO_4 kam.

Anodenflüssigkeit:

10 gr Paranitrotoluolorthosulfonsaures Kalium
75 ccm H_2O, 2 ccm conc H_2SO_4

Als Anode diente hier wieder eine mit PbO_2 überzogene, durchlochte Bleiplatte von 1 qdm Oberfläche.

Kathode war eine Bleielektrode in 15 %iger H_2SO_4.

Stromdichte betrug auch hier wieder 1 bis 1,5 A per qdm.

Temperatur war die der Umgebung.

Bei diesem Versuch zeigte sich bald, dass die Anode sich wieder mit einer unlöslichen weissen Schicht überzog und den Stromdurchgang hinderte. Ich fügte daher noch 10 ccm conc. H_2SO_4 hinzu. Durch Zusatz der Schwefelsäure war es erreicht worden, dass sich eine schützende Schicht von PbO_2 auf der Anode gebildet hatte. Es ist dieser Vorgang so zu erklären, dass in der nächsten Umgebung der Anode mehr SO_4 Jonen vorhanden sind und diese mit dem Blei ein unlösliches Salz bilden, welches sich in Form von PbO_2 an der Elektrode absetzt. Dass diese Annahme richtig ist, ersieht man, wenn man einen Vergleich zieht mit dem Lukow'schen Patent zur Darstellung für Bleiweiss. Jahrb. f. Elek. IV. 339.

Zur Darstellung von Bleiweiss wird ein Gemisch einer Lösung, bestehend aus 80 % eines Salzes, welches primär die Anode in die Jonen überführt, und 20 % eines Salzes, welches sekundär den schwerlöslichen Körper darstellt, elektrolysiert. In unmittelbarer Nähe dieser Elektrode befindet sich in diesem Fall immer ein lösliches Bleisalz, welches erst in einiger Entfernung von derselben in den unlöslichen Zustand übergeführt wird und dann zu Boden fällt. Würde mehr von dem zweiten Salz zugesetzt werden, so würde die Bildung des unlöslichen Körpers in immer grösserer Nähe der Anode stattfinden, bis schliesslich der Punkt erreicht würde, wo der Niederschlag auf der Elektrode festhaftet.

Die Anodenflüssigkeit bestand jetzt aus 10 gr nitrotoluolsulfonsaurem Kalium, 75 ccm H_2O, 12 ccm conc. H_2SO_4. Es wurden 6,8 A.St. eingeleitet bei einer

Stromdichte von 1,5 A. pr. qdm, wobei lebhafte Gasentwickelung an der Anode konstatiert wurde, die sich als unbenutzt entweichender Sauerstoff erwies. Eine gasanalytische Verfolgung der Vorgänge würde wenig zur Aufklärung beitragen können, da der Sauerstoff nicht genau zu messen ist, infolge der Bildung von Ozon und anderen Nebenreaktionen, man also immer zu wenig finden würde und Spuren von verbrauchtem Sauerstoff damit nicht nachweisen könnte. Bei Verwendung einer gewöhnlichen Bleiplatte als Anode kann man auf diese Methode schon aus dem Grunde nicht zurückgreifen, da ein grosser Teil des Sauerstoffs zur Bildung von Bleisuperoxyd verwandt wird. Es blieb mir daher nur übrig, eine Veränderung der Substanz nachzuweisen. Ich filtrierte zunächst von dem Bleisulfat ab, welches sich zu Anfang am Boden abgesetzt hatte, neutralisierte mit K_2CO_3 und dampfte die Lösung zur Trockne. Darauf kochte ich die Substanz einige Male mit gewöhnlichem Alkohol aus und trennte so von K_2SO_4, das durch Neutralisation entstanden war. Durch langsames Verdunsten des Alkohols erhielt ich das Kaliumsalz der Sulfonsäure in glänzenden Blättchen wieder. Nach Angabe von Hausser, Bulletin de la société chimique VI 391 sollte das Kaliumsalz der oxydierten Säure in Alkohol schwerer löslich sein, also zuerst auskrystallisieren. Eine Analyse des Kaliumsalzes, bei dem das Kalium als K_2SO_4 bestimmt wurde, stimmte annähernd auf das Ausgangsmaterial. Das zu erhaltende Oxydationsprodukt, die Paranitrosulfobenzoesäure, ist im Verhalten der Nitrotoluolsulfonsäure sehr ähnlich und wird nach den bislang bekannten Trennungsmethoden nur gut nachweisbar sein, wenn es nicht in zu geringer Menge vorhanden ist. Durch die ausgeführte Analyse konnte ich keine Oxydationswirkung an der Methylgruppe nachweisen, was auch zu erwarten war, da der Sauerstoff bei ganz geringer Stromstärke an der Anode entwich.

Ich änderte daher im folgenden Versuch die Bedingungen derart ab, dass ich niedrigere Stromdichte wählte und mehr H_2SO_4 zufügte.

Versuch:

10 gr. Paranitrotoluolorthosulfousaures Kalium.
100 ccm H_2O.
25 ccm conc. H_2SO_4.
Bleianode 14×10 cm.
Stromdichte 1 Amp. auf 14×10 Oberfläche.
Kathodenflüssigkeit 25% H_2SO_4.
Temperatur wurde auf ca. 60° gehalten.

6,8 Amp. Stunden wurden wieder eingeleitet, wobei unter diesen Bedingungen wieder lebhafte Gasentwickelung an der Anode eintrat.

Ich zog jetzt nach Unterbrechung der Elektrolyse die saure Flüssigkeit einige Male mit Aether aus und erhielt einen gelblich-weissen Körper, der ohne Zersetzung bei 134° schmolz, was mit der freien Nitrotoluolsulfonsäure übereinstimmte. Um diese Substanz näher zu charakterisieren, stellte ich mir durch Lösen in K_2CO_3 das Kaliumsalz dar und krystallisierte aus Alkohol um; es zeigte dieselbe Krystallform unter dem Mikroskop und dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das Ausgangsmaterial. Eigentümlich war nur dabei, dass sich die freie Säure aus der wässerigen Flüssigkeit mit Aether ausziehen lässt, obwohl sie darin unlöslich sein sollte. Bei einem Versuch, die so erhaltene Säure wieder in Aether zu lösen, bestätigte sich die Unlöslichkeit derselben. Dass sich die Säure mit Aether ausschütteln lässt, ist dadurch vielleicht zu erklären, dass der Aether Wasser aufnimmt und dieses Wasser als Lösungsmittel dient.

Versuch: Unter denselben Versuchsbedingungen wurde jetzt mit einer Platinanode elektrolysiert und die dreifache berechnete Strommenge eingeleitet, da auch hier sehr lebhafte Gasentwickelung auftrat. Nach

circa 20 A. Stunden verdampfte ich die Flüssigkeit direkt auf dem Wasserbade auf die Hälfte und liess die freie Säure auskrystallisieren. Der Schmelzpunkt 133° und das Aussehen bestätigten wieder die unveränderte freie Säure. Noch einige unter ähnlichen Bedingungen ausgeführte Elektrolysen endigten mit dem nämlichen Resultat.

Aus obigen Versuchen ging hervor, dass sich diese Körper unter den hierzu gewählten Bedingungen nur schwer durch den anodischen Sauerstoff oxydieren liessen. Ich ging daher zu einer anderen Art von Körpern über, deren Oxydation bedeutend leichter erreichbar ist. Am passendsten schienen mir Körper mit doppelter Bindung zu sein, da durch eine normal verlaufende Oxydation eine Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung leicht eintritt. Als Vertreter dieser Klasse untersuchte ich die Zimmtsäure.

Oxydationsversuch von Zimmtsäure.

Durch die geringe Löslichkeit der freien Zimmtsäure in Wasser war ich auf die Verwendung von Natriumsalz angewiesen. Ich elektrolysierte daher in Sodalösung, also schwach alkalisch, und zwar löste ich die Zimmtsäure in chlorfreier, überschüssiger Soda, damit die an der Anode sich ausscheidende Säure sofort wieder in Lösung gehen konnte. Zunächst wurde auch hier mit einer Thonzelle als Diaphragma elektrolysiert, um jegliche kathodische Wirkung auszuschliessen.

Versuch:

Anode: Platindrahtnetz 7×9 qcm Oberfläche.
Kathode: Bleistreifen, der in chlorfreie, mässig concentrierte Sodalösung tauchte.

Anodenflüssigkeit:

15 gr Zimmtsäure in überschüssiger Soda gelöst, mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt.

Bei Zimmertemperatur wurden unter häufigem Umrühren 18,5 A.St. mit einer Stromdichte von 1 A. auf 7×9 cm Oberfläche eingeleitet. Die Anode überzog sich bald nach Stromschluss mit Zimmtsäure; es wurde noch mehr Soda hinzugefügt. Lebhafte Gasentwickelung, die stark den Geruch nach Ozon wahrnehmen liess, trat auf, während die Flüssigkeit sich allmählich braun färbte. Die Bildung von Benzaldehyd konnte man auch durch den Geruch vorläufig nachweisen. Um nun nach Beendigung der Elektrolyse die etwa entstandenen Produkte festzustellen, leitete ich durch die alkalische Flüssigkeit Wasserdämpfe, wodurch ich in einer Vorlage den Benzaldehyd auffangen konnte. Aus dem Destillat mit Aether ausgezogen, erhielt ich einige Tropfen von Benzaldehyd, den ich nur durch den Geruch feststellen konnte. Die darauf mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde wieder mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat in der Vorlage schied sich nach einiger Zeit ein weisser Körper aus, dessen Schmelzpunkt 133° mit dem der Zimmtsäure übereinstimmte. Beim Erkalten schieden sich im Kolben ebenfalls weisse Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 133° zeigten, also unverändertes Ausgangsmaterial sind. Auf Fliesspapier getrocknet waren es ca. 12 gr. Daneben hatte sich ein schwarzes Oel ausgeschieden, das bei niedriger Temperatur fest wurde. Aus der Mutterlauge wurde mit Aether nur eine geringe Menge dunkler Substanz erhalten, die ich nicht weiter reinigen konnte, die wohl aber dem Verhalten nach verunreinigte Zimmtsäure war.

Derselbe Versuch wurde wiederholt unter folgender Zusammensetzung:

20 gr Zimmtsäure gelöst in überschüssiger Soda.
300 ccm H_2O.
2 Platindrahtnetze 7×9 und 10×10 cm als Anoden.
Kathode wie vorher.

Stromdichte 0,8 bis 1 Amp. pro qdm.
Zimmertemperatur. 6 Volt Spannung.

Verbraucht wurden 54 Amp. St., also fast die doppelte theoretische Strommenge, die zur vollständigen Oxydation bis zum Benzaldehyd erforderlich gewesen wäre. Es zeigten sich dieselben Erscheinungen. An Benzaldehyd erhielt ich nicht mehr wie vorher. Die mit H_2SO_4 angesäuerte Flüssigkeit ergab bei der Wasserdampfdestillation nur Zimmtsäure. Im Kolben schied sich hierbei das dunkle Oel in reichlicher Menge ab, während die Zimmtsäure in Blättchen Schmelzp. 133° auskrystallisierte. Abfiltriert und gewogen erhielt ich 7 gr zurück. Hätte sich bei der Oxydation Benzoesäure gebildet, so wäre sie bei dem Destillat aus saurer Lösung nachgewiesen, da sie bedeutend leichter flüchtig ist als Zimmtsäure. Die dunkle ölige Flüssigkeit wurde durch Dekantieren erhalten und dann in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein wenig gefärbter Körper aus, der sich als Zimmtsäure ergab, da der Schmelzpunkt auf 132° stimmte. Ich erhielt auf diese Weise 10 gr Zimmtsäure aus dem Oel zurück.

Versuch:

Ein anderer Versuch, in schwefelsaurer Lösung zu arbeiten, wurde in der Weise geordnet, dass 400 ccm Wasser 15 ccm conc. H_2SO_4 und 10 gr Zimmtsäure gelöst enthielten. Als Elektroden dienten beiderseits Blei, Kathodenflüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure. Durch diese Versuchsanordnung war es nur möglich, eine verdünnte Lösung von Zimmtsäure zu erhalten. Bei einer Stromdichte von 1 Amp. pr. qdm wurden 30 A.St. verbraucht, Temperatur wurde auf 70°—80° gehalten. Es bildete sich PbO_2 auf der Anode und wie bei dem vorigen Versuch war auch hier lebhafte Gasentwickelung an der Anode zu beobachten.

Die Flüssigkeit wurde zur näheren Untersuchung zunächst auf dem Wasserbad concentrirt. Aus der braun

gefärbten Flüssigkeit krystallisierte ein Körper aus, der abfiltriert wurde. Beim Lösen in Wasser unter Erwärmen bildeten sich dunkle ölige Tropfen wieder, die sich allmählich lösten, beim Erkalten krystallisierte dann die Zimmtsäure etwas dunkel gefärbt aus, die durch den Schmelzpunkt festgestellt wurde.

Da die leicht oxydierbare Zimmtsäure diesen Oxydationswirkungen ziemlich Widerstand leistete, so lag die Vermutung nahe, dass sich die Anode mit einer dünnen, die Oxydationswirkungen verhindernden Schicht überzogen haben könnte. Ich versuchte daher durch Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes die Flüssigkeit während der Elektrolyse in beständiger Bewegung zu halten und dadurch gleichzeitig den sich bildenden Benzaldehyd zu entfernen. Damit die Concentration möglichst dieselbe blieb, stellte ich das Gefäss in kochende gesättigte Kochsalzlösung. Als Gefäss diente eine $1^1/_2$ lt fassende Pulverflasche, die durch einen dreifach durchbohrten Kork und eine darüber befindliche Gypsschicht luftdicht abgeschlossen war. Durch eine Öffnung ging eine Bleischlange, die am Boden des Gefässes zusammengedreht war, dieselbe wurde als Dampfzuleitung und gleichzeitig als Anode mit einer wirksamen Oberfläche von ca. $1^1/_2$ qdm benutzt. Durch die andere Oeffnung tauchte die Kathode in die Flüssigkeit, ein Bleistreifen von 20 qcm beiderseitiger Oberfläche. Die dritte Öffnung enthielt ein T-Rohr, welches als Gas- und Dampf-Ableitungsrohr diente. Da ich in diesem Apparat nur eine kleine Kathode hatte, so versuchte ich jetzt ohne Diaphragma zu arbeiten.

Zusammensetzung des Versuchs:

20 gr Zimmtsäure $C_6H_5CH{=}CH.COOH$

175 ccm Wasser, enthaltend überschüssige Soda.

Verbraucht wurden 29 Amp. Stunden mit einer Stromdichte von 2 Amp. pr. qdm.

Mit dem Wasserdampf ging der Benzaldehyd herüber,

der dem Destillat ein milchiges Aussehen gab. Infolge allzu heftigen Schäumens der alkalischen Flüssigkeit wurde der Dampfstrom für kurze Zeit abgestellt. Die Anode hatte sich mit PbO_2 überzogen, das auch teilweise auf den Boden des Gefässes herabgefallen war. Nach Unterbrechung der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit durch das Bleirohr herausgesaugt, mit HCl angesäuert und wieder mit Wasserdämpfen destilliert. Es gingen ölige Tropfen über, die sich in Wasser wieder lösten, durch Ausschütteln mit Aether konnte ich dieselben wieder daraus isolieren. Aus der ätherischen Lösung schied beim Verdunsten eine ölige Substanz aus, die allmählich zu feinen Nädelchen in strahlenartigen Gruppierungen erstarrte. Der Schmelzpunkt liess auf ein Reduktionsprodukt, nämlich die Hydrozimmtsäure schliessen, die trotz der hohen Stromdichte in reichlicher Ausbeute entstanden war. Der mit HCl angesäuerte Kolbeninhalt wurde auch noch mit Äther ausgeschüttelt, um die darin befindliche Hydrozimmtsäure zu erhalten. Beide Produkte wurden vereinigt der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt lag bei 265—270°. Aus Wasser krystallisierte die Substanz in langen farblosen Nadeln aus, zuweilen erhielt ich sie auch in öliger Form zurück. Der Schmelzpunkt lag bei 48°.

Es ist hier die merkwürdige Thatsache zu konstatieren, dass ein Körper, der zu gleicher Zeit in ein und derselben Lösung mit äquivalenten Reduktions- und Oxydationsmitteln behandelt, fast ausschliesslich reduziert wird, obwohl man unter gewöhnlichen Verhältnissen immer ein Oxydationsprodukt erwarten darf.

In einem besonderen Versuche wurde daher die Zimmtsäure der Reduktion unterworfen, um die günstigste Stromdichte hierfür festzustellen.

Versuch:

Der hier verwendete Apparat ist der auch schon früher benutzte, ein hohes Becherglas mit Thonzelle.

10 gr Zimmtsäure
25 ccm gesättigte Sodalösung
60 ccm Wasser

In diese Flüssigkeit tauchte eine Kathode aus Blei 15×11 cm.

Anode aus Blei ebenfalls in Sodalösung. Stromdichte betrug 0,8 A p. qdm. Trotz geringer kathodischer Stromdichte war eine Wasserstoffentwickelung nicht zu vermeiden, die mit Steigerung der Stromdichte auch zunahm. Ich leitete daher die doppelte theoretische Strommenge ein ca. 8 Amp. St.

Die Reduktion verlief folgendermassen:

Zeit	Amp.	Amp. St.	Σ A. St.	
8^{40}	1,3	2,6		
10^{40}	1,3			
10^{40}	1,0	5,5	8,1	
4^{10}	1,0			

Die berechnete Strommenge betrug 3,8 A. St. Die ganze Flüssigkeit versetzte ich mit HCl und trennte das sich am Boden absetzende Oel im Scheidetrichter von der darüber stehenden Flüssigkeit. Ich erhielt ca. 6 gr vom Schmelzpunkt 49° nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Der Siedepunkt lag zwischen 270° und 280°. Die Reduktion der Zimmtsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH{=}CH\,.\,COOH + 2\,H = C_6H_5CH_2\,.\,CH_2COOH$$

Da sich nun herausgestellt hatte, dass bei niedriger Stromdichte die Reduktion ebenso wie bei hoher nicht vermieden werden konnte und bis zu einer Ausbeute von 60% bei diesem Versuch durchgeführt war, so wiederholte ich den ersten Oxydationsversuch unter Verwendung eines Diaphragmas.

Versuch:

25 gr Zimmtsäure.
60 ccm konz. Sodalösung, 100 ccm Wasser.
Der Apparat war derselbe wie früher.
Eingeleitet wurden 39,6 A.St.
Stromdichte 0,5 Amp. p. qdm.

Bei der alkalischen Destillation erhielt ich 2,9 gr Benzaldehyd. Die Flüssigkeit aus dem Elektrolysiergefäss filtrierte ich von Verunreinigungen und dampfte sie ein Stück weit ein. Mit HCl angesäuert erhielt ich 17 gr Substanz zurück. Da ich nach dem Umkrystallisieren keinen einheitlichen Schmelzpunkt erhielt, destillierte ich die Substanz mit Wasserdämpfen, um sie so eventuell zu reinigen. Im Kolben krystallisierten nach dem Erkalten Blättchen aus, deren Schmelzpunkt 132° die unveränderte Zimmtsäure erkennen liess. Das Destillat zog ich mit Aether aus und erhielt einen weissen Körper vom Schmelzp. 100—105°. Durch Auslaugen mit warmem Wasser erhielt ich zwei verschieden schmelzende Körper. Der in Wasser leichter lösliche Teil schmolz jetzt bei 108°, der schwerer lösliche bei 190°. Infolge der geringen Menge Substanz konnte ich keine Trennung weiter vornehmen, sondern nur vermuten, dass der leichter lösliche Körper, ca. 0,3 gr, Benzoesäure war. Eine Analyse wurde weiter nicht ausgeführt.

Es kam für mich nur noch ein Versuch in Betracht, nämlich die Substanz in Acetonlösung zu oxydieren. Veranlassung dazu gab eine in den Berl. Ber. 34, S. 501 veröffentlichte Arbeit, in welcher in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde. Ferner kam dazu eine Angabe, die ich in Brunner's Dissertation, Giessen 1899 vorfand, nämlich, dass sich bei der elektrochemischen Oxydation von Isopropylalkohol Aceton bildet, welches man in guter Ausbeute erhalten kann und welches allmählich zu Essigsäure weiter oxydiert wird. Unter

folgender Zusammensetzung wurde der Versuch ausgeführt:

Anodenflüssigkeit

20 gr Zimmtsäure, 130 ccm Aceton.
25 ccm H_2O, 2 ccm konz. H_2SO_4.

Als Elektrode diente wieder eine durchlochte Bleiplatte.

Kathodenflüssigkeit in der Thonzelle ca. 2 %ige Na_2SO_4 Lösung. Bleielektrode.

Infolge des grossen Widerstandes in der Flüssigkeit verdampfte das Aceton sehr schnell, es wurde daher stark mit Wasser gekühlt und Aceton nachgefüllt. Anfangs war wenig Gasentwickelung an der Anode bemerkbar, die Flüssigkeit färbte sich gelb bis rot. Nachdem 21,5 Ampere-Stunden mit einer Stromdichte von 2—3 Amp. per qdm eingeleitet waren, wurde das Aceton auf dem Wasserbade abdestilliert. Als Oxydationsprodukte konnten auch hier nur Spuren von Benzaldehyd neben Essigsäure nachgewiesen werden, die durch Oxydation von Aceton wohl herrühren dürften. Benzoesäure konnte nicht festgestellt werden. Da auch dieses Verfahren wohl keine bessere Ausbeute zu versprechen schien, so begnügte ich mich einstweilen mit diesen Resultaten und ging zur Untersuchung anderer Körper über.

Im folgenden unternahm ich unter ähnlichen Bedingungen wie bei den früheren Versuchen die Phenylessigsäure der Oxydation zu unterwerfen. Ich wählte diesen Körper, um festzustellen, ob auch ein aromatischer Körper mit gesättiger Seitenkette sich den vorigen Versuchen analog verhalten würde.

Darstellung der Phenylessigsäure:

Die Phenylessigsäure

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

stellte ich mir her nach Angaben von

Mann, Berl. Ber. 14,1645 u.
Städel, „ Ber. 19,1951

indem ich mir aus Benzylchlorid und Cyankalium erst das Benzylcyanid darstellte und dieses durch Verseifung mittelst H_2SO_4 in die Phenylessigsäure überführte.

1. Versuch:

Anodenraum: 10 gr Phenylessigsäure, gelöst in reiner überschüssiger Soda, und eine mit PbO_2 überzogene Bleiplatte ca. 1 qdm, 120 ccm Wasser.

Kathode: Bleistreifen in Sodalösung in einer Thonzelle.

Verbraucht wurden 8,9 Amp. St. Temperatur 50° bis 60°. Stromdichte 1,5 Amp. p. qdm.

Die Anode überzog sich immer mehr mit PbO_2, bis es schliesslich zu Boden fiel. Der Geruch nach Benzaldehyd trat gleich bei Beginn der Elektrolyse auf, die Flüssigkeit färbte sich braun.

Durch alkalische Wasserdampfdestillation wurde der entstandene Benzaldehyd aufgefangen, der mit Aether aus dem Destillat extrahiert nur einige Tropfen betrug und mit $NaHSO_3$ Lösung nachgewiesen wurde. Mit Äther konnte ich aus der alkalischen Flüssigkeit kein Produkt weiter isolieren. Durch Ansäuern mit HCl erhielt ich einen weissen Körper zurück, der durch den Schmelzpunkt 76° als Ausgangsmaterial sich erwies. Nach dem Abfiltrieren erhielt ich aus der Mutterlauge mit Aether neben Phenylessigsäure eine dunkelrote zähe Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

2. Versuch:

Der nächste Versuch wurde wieder in schwefelsaurer Lösung durchgeführt. Auch hier war es nicht möglich, eine höherprozentige Lösung herzustellen, da sich die Phenylessigsäure in verdünnter H_2SO_4 nur mässig löst. Der Versuch wurde wieder in der Wärme angestellt, da die Löslichkeitsverhältnisse günstigere sind. Ferner wurde hier das Diaphragma fortgelassen.

Zusammensetzung des Versuches:

15 gr Phenylessigsäure
200 ccm H_2O. 2 ccm H_2SO_4
Anode u. Kathode wie vorher
Stromdichte u. Temperatur ebenfalls dieselbe.

Es traten dieselben Erscheinungen wie beim vorigen Versuch ein. Sauerstoffentwickelung und ein Abscheiden der Phenylessigsäure an der Anode, wenn die Stromdichte zu hoch wurde und über 1,5 Amp. per. qdm. hinausging.

Die saure Flüssigkeit wurde nach 17,8 Amp.-St. mit Wasserdampf wieder destilliert. Das Destillat war trübe. Mit Äther erhielt ich daraus ein Oel, das sich nur teilweise löste, der unlösliche Teil gab erst beim Erwärmen auf dem Uhrglas den Geruch nach Benzaldehyd zu erkennen. Zur näheren Untersuchung war von diesem Produkt zu wenig erhalten worden.

Der Rückstand im Kolben war eine rot gefärbte Flüssigkeit, aus der beim Erkalten nichts auskrystallisierte. Durch Ausschütteln mit Aether erhielt ich eine geringe Menge einer dunkel gefärbten Substanz, die sich in Soda löste und nach dem Ausfällen durch Zusatz von H_2SO_4 als Phenylessigsäure erkannt wurde. Es wurden keine fassbaren Oxydationsprodukte erhalten, auch erhielt ich von der angewandten Phenylessigsäure nur einen kleinen Teil unverändert zurück.

Der folgende Versuch wurde mit Platinelektroden durchgeführt. Platindrahtnetz 7×9 cm als Anode.

Zusammensetzung der Flüssigkeit:

10 gr Phenylessigsäure

200 ccm H_2O, 2 ccm conc. H_2SO_4

Wasserbadtemperatur.

Verbraucht wurden ungefähr 20 Amp.-St. bei einer Stromdichte von durchschnittlich 1,5 Amp. pro qdm. Die ganze Flüssigkeit wurde jetzt gleich mit Na_2CO_3 neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert, um das in Alkali unlösliche Produkt zu erhalten. Von dem gesuchten Körper erhielt ich diesesmal nichts, sondern nur einige Tropfen Benzaldehyd. Die weitere Untersuchung der Flüssigkeit im Kolben nach der wie im vorigen Versuch angewandten Methode ergab nur durch eine zähe, rote Masse verunreinigte Phenylessigsäure, die durch ihren Schmelzpunkt 76° festgestellt wurde.

In den an der Anode entweichenden Gasen hatte ich qualitativ durch Einleiten in Barytwasser CO_2 nachgewiesen. Eine quantitative Untersuchung derselben sollte die folgende Elektrolyse ergeben, die unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt wurde. Ich nahm hierzu einen mit dreifach durchbohrtem Kork luftdicht verschlossenen Standcylinder. Durch die Oeffnungen des Korkes ragten zwei Platinelektroden in die zu elektrolysierende Flüssigkeit. Anode war das früher benutzte Drahtnetz, Kathode ein kleines Platinblech 3×3 cm. Zusammensetzung der Flüssigkeit:

6 gr Phenylessigsäure 120 ccm H_2O

$1^1/_2$ ccm conc. H_2SO_4.

Die entweichenden Gase, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure passierten einen Trockenturm und ein U-Rohr mit Chlorcalcium, um die Gase zu trocknen, dann zwei mit Natronkalk gefüllte U Röhren, zur Absorption des CO_2. Verbraucht wurden 13,5 Amp.-St., durch Ge-

wichtszunahme der Natronkalkröhren wurden 0,398 gr CO_2 erhalten. Wäre die angewandte Phenylessigsäure glatt zur Benzoesäure oxydiert, so hätte ich 1,9 gr CO_2 finden müssen.

Mittelst der Absorptionspipette bestimmte ich nun auch die übrig bleibenden Gase und fand, indem ich nach Verlauf von je einer halben Stunde die Gase auffing, dass ungefähr 90% von dem theoretisch zu erhaltenden Sauerstoff aufgefangen wurden, mithin also im günstigsten Falle 10% verbraucht waren.

Eine genauere Messung konnte aus früher erwähnten Gründen nicht angestellt werden, es wurde hierdurch nur festgestellt, dass eine Oxydation zu geringem Procentsatz stattgefunden habe, was auch die jetzt folgende Untersuchung der Flüssigkeit ergab.

Aus der Flüssigkeit krystallisierten 2,3 gr Substanz aus als unverändertes Ausgangsmaterial. Die Elektroden wurden mit Alkohol gereinigt und ausgelaugt, da sich etwas darauf abgeschieden hatte, und dieser alkoholische Auszug ergab 2,0 gr Substanz, die ebenfalls durch den Schmelzpunkt 76° nach dem Umkrystallisieren auf Phenylessigsäure deutete. Schliesslich ergab ein ätherischer Auszug der Mutterlauge ungefähr 1,5 gr an verharzten Produkten neben etwas Phenylessigsäure.

Versuch: Unter denselben Bedingungen und im gleichen Apparat wie beim letzten Versuch, diesesmal jedoch unter Verwendung von Bleielektroden, wurden folgende Resultate erhalten.

Zusammensetzung des Versuches:

Anode: 8×12 cm mit PbO_2 überzogener durchlochte Bleiplatte
10 gr $C_6H_5CH_2COOH$
200 ccm Wasser
2 ccm conc. H_2SO_4.
Kathode: Bleistreifen 1×11 cm. Temperatur ca. 70°.

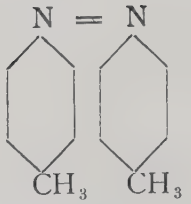
Durch Gewichtszunahme im Natronkalkrohr wurden 1,948 gr CO_2 erhalten bei einem Stromverbrauch von 13,5 Amp.-St. und einer Stromdichte von 1,2 bis 1,5 Amp. per qdm. Hier wurden die entweichenden Gase nicht weiter untersucht, da ich eine Bleianode benutzte und durch Neubildung von PbO_2, welches von der Anode sich leicht ablöst, ein Teil des Sauerstoffs verbraucht wird.

Die ganze Flüssigkeit wurde noch heiss vom Bleisuperoxyd dekantiert, die Anode selbst mit Soda in der Wärme ausgelaugt, die Sodalösung filtriert und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung enthielt nur eine dunkelrote harzige Masse, die keine sauren Eigenschaften mehr besass. Der in Soda lösliche Auszug wurde mit Salzsäure angesäuert und stehen gelassen, es fiel eine dunkle Masse aus, die sich am Boden absetzte. Dieselbe wurde abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Unlöslich blieb ein Bleioxyd zurück, welches davon herrührt, dass sich PbO_2, frisch bereitet, gern in Na_2CO_3 Lösung auflöst. Die alkoholische Lösung enthielt nur wenig Substanz von dem vorher schon erhaltenen roten Körper.

Das Filtrat der mit HCl angesäuerten Flüssigkeit wurde einige Male mit Äther ausgeschüttelt, wodurch auch nur etwas von der Phenylessigsäure zurückerhalten wurde.

Durch diese Versuche über die Oxydation aromatischer Körper mit ungesättigter und gesättigter Seitenkette war eine Möglichkeit teilweiser Oxydation festgestellt worden, es hatte aber kein besonderes Interesse, bei diesen Körpern eine bessere Ausbeute erzielen zu wollen. Ich ging deshalb bei den folgenden Versuchen zu aromatischen Körpern mit einfacher Methylgruppe zurück und wählte zur näheren Untersuchung die Azotoluole, wodurch zugleich festgestellt werden sollte, inwiefern eine Nitro- oder Azogruppe auf die Oxydation der CH_3-Gruppe einwirken könne.

Para-Azotoluol



Das zu meinen Versuchen benutzte p-Azotoluol stellte ich mir aus käuflichem p-Nitrotoluol durch elektrochemische Reduktion her nach dem Verfahren von Elbs und Kopp*. In fast quantitativer Ausbeute wurde ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 144° erhalten; dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Als Lösungsmittel musste ich wieder die Essigsäure verwenden bei diesen Versuchen, da die übrigen wie Alkohol selbst der Oxydation leicht unterliegen.

Zusammensetzung des 1. Versuches.

10 gr p-Azotoluol gelöst in 180 ccm Eisessig
10 ccm konz. H_2SO_4. 20 ccm Wasser
Platindrahtnetz als Anode.

Kathode war ein schmaler Bleistreifen, der in 20% H_2SO_4 tauchte.

Anoden- und Kathodenraum war bei den folgenden Versuchen immer durch eine Thonzelle getrennt. Der Zusatz der H_2SO_4 hatte den Zweck, eine bessere Leitfähigkeit zu erzielen. Eine Bleianode konnte nicht verwendet werden, wie sich aus früheren Versuchen ergeben hatte. Der Apparat wurde in einem Wasserbad auf 70° bis 80° erwärmt. Bei einer Stromdichte von ca. 2 Amp. wurden 30 Amp.-St. eingeleitet. Die rote Flüssigkeit färbte sich sofort nach Stromschluss dunkel und nach kurzer Zeit bemerkte man Gasentwickelung an der Anode. Eine weitere Beobachtung der Vorgänge war nicht möglich, da die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wurde. Nachdem die doppelte Strommenge, als für die Oxydation bis zur

* Zeitschr. f. Elektroch. V. 110.

Benzoesäure nötig, eingeleitet war, wurde die Elektrolyse unterbrochen, die Flüssigkeit in einen Kolben gespült und mit Wasserdampf destilliert. Essigsäure und ein gelber Körper, der durch den Schmelzpunkt 144° als p-Azotoluol erkannt war, gingen herüber. Im ganzen wurden 500 ccm herüberdestilliert, d. h. so lange bis die übergehenden Tropfen klar waren. Das unveränderte p-Azotoluol waren nur 0,2 gr. Der Kolbeninhalt wurde erkalten gelassen, am Boden der tief dunkel gefärbten Flüssigkeit hatte sich ein ebenso gefärbter Körper abgesetzt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wurde er mit Alkohol ausgekocht, wobei eine dunkelbraune amorphe Substanz zurückblieb, die sich nicht mehr in Alkohol, Äther oder Wasser löste. Auf dem Platinblech erhitzt, verkohlte sie und verglühte dann vollständig. In NaOH, NH_3 und Na_2CO_3 löste sie sich leicht auf mit dunkelbrauner Farbe ohne CO_2-Entwicklung und konnte daraus mit HCl wieder gefällt werden. Zur Reinigung löste ich den in Alkohol unlöslichen Teil in Na_2CO_3 auf (ca. 4,5 gr), filtrierte und fällte die Säure mit HCl als flockigen braunen Niederschlag wieder aus. Aus dieser Substanz stellte ich mir das Ammoniumsalz durch Behandeln mit NH_3 in geringem Ueberschuss her und konnte, nachdem ich durch Kochen das überschüssige NH_3 vertrieben hatte, mit $BaCl_2$ das Baryumsalz der betreffenden Säure als einen ebenfalls dunklen flockigen Niederschlag darstellen. Ferner fiel auch auf Zusatz von $AgNO_3$ das Silbersalz aus und ebenso liess sich ein Bleisalz erhalten. Der Ba-salz-Niederschlag setzte sich zu Boden, die darüber stehende, ein wenig gefärbte Flüssigkeit wurde dekantiert und der Niederschlag nochmals mit Wasser in der Wärme behandelt. Durch Kochen ballt sich der Niederschlag zusammen und lässt sich dann besser filtrieren, während er in der Kälte leicht durchs Filter läuft. Ich benutzte daher zum Filtrieren einen Heisswassertrichter und nach gründlichem Auswaschen, bis kein Chlor

im Filtrat mehr nachgewiesen werden konnte, trocknete ich den Niederschlag. Von der schliesslich bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank auf 105 bis 110° erhitzten Substanz wurden mehrere Ba-Bestimmungen ausgeführt. Die abgewogene Substanz wurde im Platintiegel geglüht und mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt und nochmals geglüht.

Analyse:

Angewandt:	Gefunden:	% Ba
1) 0,1853 gr	0,0500 gr Ba SO_4	= 15,83 %
2) 0,3785 „	0,1011 „ „ „	= 15,7 %

Das Azobenzoesaure Baryum würde 33,6 % Ba verlangen. Es wäre also die Möglichkeit vorhanden, dass sich ein Condensationsprodukt gebildet habe, von dem aber eine passende Formel nicht aufgestellt werden konnte.

Ein zweiter Versuch wurde unter denselben Bedingungen wiederholt.

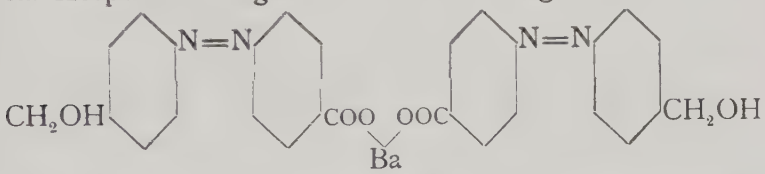
7 gr p-Azotoluol, 175 ccm Eisessig
5 ccm konz. H_2So_4, 12 ccm H_2O
Kathodenflüssigkeit: 50% H_2SO_4
16,5 ASt wurden verbraucht.

Während der Elektrolyse traten dieselben Erscheinungen auf. Ich erhielt 6,9 gr von der braunen Masse. Es wurde die Substanz mit Alkohol ausgekocht und das darin lösliche Produkt untersucht. Ich versetzte die alkoholische Lösung mit Wasser, wodurch ein dunkler flockiger Niederschlag ausfiel, ungefähr 3 gr. Er löste sich in NH_3 und Alkali mit dunkelroter Farbe, die beim Verdünnen der Lösung erst erkannt werden konnte. Aus dem Ammoniumsalz konnte wieder ein schwer lösliches Ba-, Ag- oder Pb-Salz dargestellt werden. Analysiert wurde wiederum das Ba-Salz. Der Niederschlag wurde dekantiert und schliesslich auf dem Filter noch gut ausgewaschen und sonst behandelt, wie das im vorigen Versuch bestimmte Ba-Salz. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandt: 0,2729 gr.
Gefunden: 0,0528 gr $BaSO_4$
= 11,38% Ba.

Eine Controllanalyse hatte dasselbe Resultat ergeben.

Der in Alkohol unlösliche Teil wurde in NaOH gelöst, und auf rein chemischem Wege weiter zu oxydieren versucht, um eventuell auf diese Weise zu einem bekannten Körper wieder zu gelangen. Es wurde vermutet, dass ein Körper von folgender Structur vorlag,



eine Alkoholsäure, auf die die frühere Analyse annähernd gestimmt hatte. Ich löste 1 gr der Substanz in mässigem Ueberschuss an Kalilauge und versetzte allmählich unter Erwärmen mit einer Lösung von 0,43 gr $KMnO_4$. Auf Zusatz des Permanganats schied sich sofort Braunstein ab. Gasentwickelung wurde dabei nicht beobachtet. MnO_2 wurde abfiltriert und die Säure mit HCl wieder ausgefällt. Das Aussehen und Verhalten der oxydierten Substanz war dem ersten analog. Das nach der oben besprochenen Art dargestellte Ba-salz gab folgende Analyse:

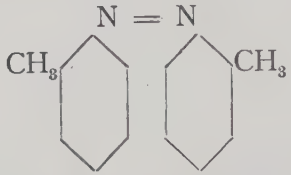
Angewandt: 0,2705 gr.
Gefunden: 0,0816 gr $BaSO_4$
= 17,75% Ba.

Es lag eine Möglichkeit nahe, dass das Ba-salz vielleicht Krystallwasser besässe, das erst bei höherer Temperatur flüchtig würde. Eine Analyse des bei 140° getrockneten Körpers wies nur eine Zunahme an Ba um 0,41% auf.

Es konnte kein einheitlicher Körper vorliegen, sondern

nur eine höher molekulare Substanz, die sich eventuell durch Condensation mit Zwischenprodukten gebildet hatte. Ein phenolartiger Körper konnte auch nicht als wahrscheinlich gelten, da sich die Substanz in NH_3 und Na_2CO_3 auflöst. Die auffällige Erscheinung, dass sich der Körper in Soda ohne sichtbare CO_2 Entwickelung auflöst, ist auch bei anderen derart gebauten Substanzen oft beobachtet worden, wo sich ein saures kohlensaures Salz bildet.

Ortho-Azotoluol.



Die Stellungsisomeren des p-Azotoluol wurden jetzt nach derselben Methode behandelt, um in dem Verhalten dieser Körper einen Vergleich anstellen zu können. Nach den Angaben von Elbs und Kopp* stellte ich mir durch elektrochemische Reduktion von Ortho-Nitrotoluol mit einer Ausbeute von ca. 90% das o-Azotoluol rein dar. Schmelzp. 55°. Einige annähernde Löslichkeitsverhältnisse in Eisessig wurden festgestellt, um eine möglichst concentrierte Lösung darstellen zu können. Hier trat eine auffällige Erscheinung ein, dass sich nämlich das Ortho-Azotoluol in dem betreffenden Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser gut löste, aber auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure ein Teil wieder ausfiel und sich nun unter weiterem Zusatz von Eisessig nicht mehr löste, während mit demselben Eisessig beim p-Derivat diese Erscheinung nicht beobachtet werden konnte. Mit ganz frischem Eisessig aus einer anderen Lieferung konnte dieses Verhalten nicht mehr beobachtet werden.

* Zeitschr. f. El. V. S. 113.

Zusammensetzung des Versuches:

Anodenflüssigkeit:

12 gr o-Azotoluol, gelöst in 80 ccm Eisessig, 12 ccm Wasser, 2 ccm konz. H_2SO_4. Temp. 50° bis 60°.

Kathodenflüssigkeit: Die übrigen Anordnungen wie vorher.

Es sei auch hier eine Tabelle zur Verfolgung der Elektrolyse angeführt.

Zeit (Stunden)	Amp.	Amp. St.	$\leq$ Amp. St.	Bemerkungen.
0,—	0,9			
		2,7		
3,—	0,9		6,3	
		3,6		6 Volt
7,—	0,9		9,9	
		3,6		8 „
11,—	0,9		11,7	
		1,8		
13,—	0,9		15,3	10 „
		3,6		
17,—	0,9		18,9	
		3,6		
21,—	0,9			

21 Stunden lang 0,9 Amp. = 18,9 Amp. St.

Der Badwiderstand vergrösserte sich mit der Zeit. Der Gang der Analyse war derselbe wie bei dem Paraderivat. Zu Anfang keine Gasentwickelung, erst nach ca. 1 Stunde wurde sie lebhafter. Nachdem 18,9 Amp. St., etwas mehr als die theoretische Menge, die bis zur glatten Oxydation bis zur Azobenzoesäure nötig gewesen wäre, eingeleitet war, wurde die Flüssigkeit wieder mit Wasserdampf destilliert. Das unverändert herübergegangene o-Azotoluol war 0,35 gr. Der Schmelzpunkt 55° genügte zur Bestimmung des Ausgangsmaterials. Die mit Wasser-

dampf behandelte Flüssigkeit wurde heiss durch ein nasses Filter filtriert, auf dem Filter blieb eine ähnliche Substanz wie bei dem vorigen Körper, eine pechartige schwarze Masse, ca. 9 gr. In Wasser und Aether ist sie unlöslich, in Alkohol teilweise löslich. Durch Erwärmen mit Na_2CO_3 geht fast alles in Lösung und kann durch Versetzen mit HCl daraus als dunkler voluminöser Niederschlag wieder gefällt werden. Da ich hier eine alkalische Lösung herstellen konnte, elektrolysierte ich unter Zusatz von überschüssiger Soda weiter.

Versuch: 5 gr der erhaltenen Substanz gelöst in 5 gr reiner Soda und 80 ccm H_2O. Die übrigen Anordnungen wie vorher. Stromdichte 1 Amp. per qdm.

Sauerstoff entwich lebhaft an der Anode. Es überzog sich die Elektrode mit einer dunklen Schicht, ich stellte daher das Gefäss in ein Wasserbad, wodurch sich die Substanz leichter löste und die Elektrode wieder frei blieb. Es wurden 4 Amp. St. verbraucht.

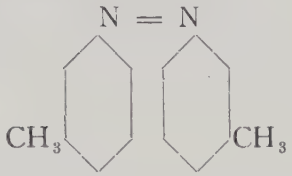
Die mit HCl angesäuerte Flüssigkeit schied wieder eine Säure aus, die das Aussehen und die chemischen Eigenschaften der früheren hatte. Die Analyse eines nach der früheren Methode hergestellten Ba-salzes ergab folgendes Resultat.

Angewandt: 0,3652 gr
Gefunden: 0,0591 „ $BaSO_4$
= 9,5 % Ba.

Der Rest der Substanz, der nicht in Sodalösung weiter oxydiert wurde, wurde durch Lösen in Soda, Filtrieren und Fällen mit HCl gereinigt, mit der entsprechenden Menge NH_3 behandelt und ebenfalls mit $BaCl_2$ versetzt. Das Ba-salz bei 105° getrocknet, ergab folgenden Ba-Gehalt:

Angewandt	Gefunden $BaSO_4$	%
1) 0,3286 gr	0,0568 gr =	10,17 Ba.
2) 0,4234 „	0,0729 „ =	10,13 „

Meta-Azotoluol.



Diesen Körper stellte ich mir ebenfalls durch elektrochemische Reduktion her, nach dem von Rhode* angegebenen Verfahren. Ich erhielt eine Ausbeute von 87% von der theoretisch zu erhaltenden Menge. Schmelzpunkt 54°. Bei der Reduktion ist es vorteilhaft, um keinen Azoxykörper dabei zu erhalten, dass man etwas mehr als die theoretische Menge Strom einleitet und das schon gebildete Hydrazoprodukt durch Einleiten von Luft in die noch heisse alkalische Lösung wieder zum Azokörper oxydiert. Entgegen den sonst gebräuchlichen Methoden, dass man bei der Reduktion zum Hydrazokörper mit der Stromdichte heruntergehen muss, konnte ich bei diesem Metaprodukt mit derselben Stromdichte weiter reduzieren, ohne dass eine merkliche Wasserstoffentwickelung eintrat. Die Flüssigkeit entfärbte sich nur wenig. Mit dem so dargestellten, aus Alkohol umkrystallisierten Körper stellte ich dieselben Versuche an, wie mit den anderen Azotoluolen.

Zusammensetzung der Flüssigkeit:

10 gr Meta-Azotoluol, 80 ccm Eisessig, 6 ccm H_2O, 2 ccm conc. H_2SO_4.

Temperatur 50° bis 60°. Apparat wie früher. Kathodenflüssigkeit: 50% H_2SO_4.

Während der Elektrolyse traten dieselben Erscheinungen wie früher auf. Wurde der Strom unterbrochen, so konnte man die Gasentwickelung im Anodenraum noch

* Zeitschr. f. Elektr. V. 322.

einige Minuten lang beobachten, die auch anhielt, wenn man die Anode aus der Flüssigkeit entfernte und wieder hineinsenkte; die Ursache konnte ich nicht feststellen, da die Flüssigkeit völlig undurchsichtig war. Es wurden 18,9 Amp. St. eingeleitet.

Nach der Wasserdampfdestillation wurde der Kolbeninhalt heiss filtriert. Aus dem Filtrat war nach einigen Tagen nichts auskrystallisiert. Der Rückstand auf dem Filter, ca. 8 gr, der nach dem Zerreiben ein braun aussehendes Pulver war, wurde zwei mal mit Äther ausgezogen. Der gelblich gefärbte Äther hinterliess nur Spuren eines harzigen Körpers nach dem Verdampfen. Darauf kochte ich mit Alkohol aus, worin sich etwa die Hälfte mit dunkelbrauner Farbe löste, es wurde dieses so lange fortgesetzt, bis der Alkohol fast nicht mehr gefärbt war. Die andere Hälfte blieb als braunes Pulver zurück. Dieser Rückstand wurde in der Wärme in Soda gelöst, filtriert, mit HCl gefällt und wieder filtriert, ich erhielt dadurch die Substanz gereinigt als flockigen Niederschlag wieder. Das Filtrat war wasserklar. Nachdem ich mir durch Lösen in NH_3 das Ammoniumsalz und daraus wieder das Ba-salz dargestellt hatte, wurde durch eine Analyse der Ba-Gehalt bestimmt.

Angewandt: 0,5149 gr
Gefunden: 0,0933 gr $BaSo_4$
= 10,7% Ba in der Substanz. Ich erhielt also wieder ein verschiedenes Resultat.

Durch die Analyse war festgestellt, dass die entstandenen Oxydationsprodukte dieser drei Körper wohl ähnlicher Struktur waren, aber nicht als normale, einfache Oxydationsprodukte aufzufassen sind. Die Vermutung, dass eine Alkoholsäure vorliege, wurde nicht bestätigt, vielmehr kann man ein Condensationsprodukt aus einfachen, durch Oxydation entstandenen Körpern annehmen.

Dieselben Gründe, die mich früher veranlassten, die p-Nitrotoluolsulfonsäure zu untersuchen, waren auch hier massgebend für die Wahl des nächsten Körpers. Es stand mir die Orthonitrotoluolparasulfonsäure als Ausgangsmaterial genügend zu Gebote. Dieselbe reduzierte ich zum Azoderivat.

Darstellung der Ortho-Azotoluolparasulfonsäure:

Die Reduktion führte ich elektrochemisch in einem hohen Becherglas mit Thonzelle aus. Kathodenflüssigkeit: 60 gr o-nitrotoluol-p-sulfonsaures Natrium, 350 ccm Wasser. Nickeldrahtnetz 2,5 qdm als Kathode. Stromdichte 6 Amp. per qdm. Anode: Bleistreifen in kalt gesättigter Sodalösung in der Thonzelle. Die Elektrolyse wurde bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Erforderlich waren 26,8 A. St. zur Reduktion, es wurden aber 1,5 Amp. St. mehr eingeleitet und dann durch die noch warme Flüssigkeit ein Luftstrom geleitet, um etwa gebildeten Hydrazokörper wieder zum Azokörper zu oxydieren. Beim Erkalten krystallisierte der Azokörper aus, der abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde.

1. Versuch:

Anodenflüssigkeit: 10 gr o-azotoluol-p-sulfons. Natrium, 2 ccm conc. H_2SO_4, 70 ccm H_2O.
Anode: Platindrahtnetz.
Kathode: Bleistreifen in 50% H_2SO_4.
Stromdichte: 0,8—0,9 A. p. qdm.

Die Gasentwickelung an der Anode war anfangs schwach und nahm später zu.

Ozonentwickelung machte sich am Geruch kenntlich. Die Lösung färbte sich etwas dunkler. Nach 18 Amp. St. verdünnte ich mit viel Wasser, neutralisierte mit $BaCO_3$ unter Erwärmen und filtrierte vom Niederschlag ab. Der

Niederschlag bestand aus $BaSO_4$ und $BaCO_3$. Zum Nachweis, dass kein anderer Körper mit ausgefallen war, löste ich einen Teil in HCl auf, filtrierte von $BaSO_4$ ab und neutralisierte die Flüssigkeit mit NH_3 wieder, worauf die Flüssigkeit klar blieb. Ich dampfte nun das Filtrat von obigem Niederschlag auf dem Wasserbade etwas ein und liess erkalten, wobei nichts auskrystallisierte, ich konnte dieses Verfahren fortsetzen bis auf ein kleines Volumen, ohne einen Körper daraus zu erhalten. Schliesslich dampfte ich zur Trockne und erhielt eine dunkle nicht krystallisierende Masse. Einen Teil löste ich in Wasser wieder auf und versetzte mit Bleiacetat, wodurch ein dunkler flockiger Niederschlag entstand, der dem bei den Azotoluolen beschriebenen ähnlich war. Ich ging auf die nähere Untersuchung dieses Bleisalzes nicht ein.

2. Versuch:

Anodenflüssigkeit: 10 gr o-azotoluol-p-sulfonsaures Na, 50 ccm H_2O, 5 ccm konz. H_2SO_4.

Anode: Durchlochte Bleiplatte mit PbO_2 überzogen, 12×14 cm.

Kathode: Bleistreifen in 50% H_2SO_4.

Temperatur ca. 60°. Bei Stromdichte 0,5 Amp. per qdm wurden 8 Amp. St. verbraucht. Die Flüssigkeit färbte sich tief rot, mit zunehmender Gasentwickelung an der Anode. An der Kathode in der Thonzelle hatte sich S abgeschieden. Die Anode selbst hatte sich während der Elektrolyse nicht verändert. Die Untersuchung wurde in derselben Weise wie vorher durchgeführt. Ich erhielt dieselbe Substanz wie bei der vorigen Elektrolyse, die sich in wenig Wasser dunkelrot löste und mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen dunklen flockigen Niederschlag gab.

3. Versuch:

Ein dritter Versuch, ein Silberdrahtnetz als Anode zu verwenden, hatte auch keinen Erfolg gehabt.

Zusammensetzung der Flüssigkeit.

5 gr o-azotoluol-p-sulfons. Na, 50 ccm H_2O, 1 ccm konz. H_2SO_4.

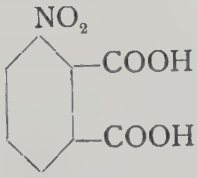
Silberdrahtnetz 12×12 cm als Anode.

Kathode: Bleistreifen in ca. 5% H_2SO_4.

Die Elektrode überzog sich nach einigen Minuten mit einer roten Schicht, die sich allmählich loslöste und sich zu Boden setzte. Die Analyse stellte das Ag-salz der O. azotoluol p. Sulfonsäure fest. Die Verwendung der Silberelektrode wurde veranlasst durch die Thatsache, dass sich ein Silbersuperoxyd bildet, welches dann secundär oxydieren sollte.

Versuche mit α-Nitro-Naphtalin.

Zuletzt will ich noch die Versuche erwähnen, die mit einem Körper von ganz anderer Konstitution ausgeführt wurden, nämlich dem α-Nitronaphtalin. Bei der rein chemisch mittelst Chromsäure ausgeführten Oxydation findet eine Ringsprengung statt, indem der nicht substituierte Kern zu CO_2 und H_2O und die beiden am anderen Kern sitzenden C Atome zur COOH-Gruppe oxydiert werden. Es entsteht die α-Nitrophtalsäure.



Ich versuchte nun festzustellen, ob durch elektrochemische Oxydation dasselbe erreicht werden könnte.

Wie die folgenden Versuche zeigen werden, war es einmal gelungen, die Nitrophtalsäure zu erhalten. Die zum Nachweis derselben angewandte Methode konnte allerdings vermuten lassen, dass die Oxydation nicht auf elektrochemischem Wege erfolgt sei.

Für diese Versuche kam als Lösungsmittel nur verdünnte HNO_3 und Eisessig in Betracht. Aus verdünnter HNO_3 lässt sich bekanntlich das α-Nitronaphtalin umkrystallisieren, obgleich es auch in der Wärme nur wenig löslich ist.

1. Versuch:

5 gr Nitronaphtalin wurden in der nötigen Menge verdünnter 12% HNO_3 gelöst. Als Anoden dienten 2 Platinbleche je 5×5 cm. Kathode: Platinblech 5×5 cm in der Thonzelle in mässig konzent. KNO_3 Lösung. Stromdichte an der Anode betrug ungefähr 1 Amp. p. qdm. Der Apparat stand auf dem Wasserbad, Temperatur ca. 50°. Bei Beginn der Elektrolyse trat sofort lebhafte Gasentwickelung ein. Nach 9,5 A. St. wurde die Flüssigkeit, die ihre gelbliche Farbe behalten hatte mit Äther ausgeschüttelt, wodurch ich das Nitronaphtalin zurückerhielt. Für eine günstige Oxydation schien mir die Löslichkeit von Nitronaphtalin in verdünnter HNO_3 zu gering zu sein und infolgedessen auch die Stromdichte viel zu hoch. Eine konzentriertere Lösung erhielt ich unter Verwendung von Eisessig, wie sie bei den folgenden Versuchen benutzt wurde.

Zusammensetzung des Versuchs:

4 gr Nitronaphtalin.
50 ccm Eisessig, 15 ccm verd. 12%ige. HNO_3
Anode: 2 Platinbleche wie vorher.
Kathode wie vorher. Zimmertemperatur.

Bei 6 Volt Spannung und einer Stromdichte von 2 Amp. auf 0,5 qdm wurden 15 Amp. St. eingeleitet. Zu Anfang

geringe Gasentwickelung und Bildung von roten Schlieren an der Anode. Nach 14 Amp. St. wurde die Flüssigkeit heller und es trat stärkere Gasentwickelung ein. Bei der Untersuchung konnte keine Nitrophtalsäure nachgewiesen werden.

Eine andere Elektrolyse wurde mit PbO_2 Elektrode unter Zusatz von H_2SO_4 als Leitflüssigkeit durchgeführt, konnte aber nicht zu Ende gebracht werden, da sich wieder die Unbrauchbarkeit der Bleielektrode bei Gegenwart von starker Essigsäure herausstellte. Ich benutzte daher für die letzten Versuche nur Platin.

2. Versuch.

4 gr Nitronaphtalin, 25 ccm 50%ige H_2SO_4.
0,25 gr $K_2Cr_2O_7$, 70 ccm Eisessig.
Anode und Kathode wie vorher.
Kathodenflüssigkeit 25% H_2SO_4.

Auf Zusatz des Kaliumbichromats wurde dieses reduziert und die grüne Farbe der Lösung blieb während der Elektrolyse unverändert. Es wurden 13,7 A. St. verbraucht, lebhafte Gasentwickelung an der Anode, die sich mit einem schwarzen Überzug bezogen hatte. Nach Beendigung der Elektrolyse verdünnte ich mit Wasser und filtrierte vom unveränderten Nitronaphtalin ab. Darauf engte ich die Flüssigkeit ein über einer kleinen Flamme, um mit den Wasserdämpfen die Essigsäure zu entfernen, neutralisierte mit Na_2CO_3 und schüttelte mit Äther aus, wodurch ich nur etwas unverändertes Nitronaphtalin erhielt. Aus der mit H_2SO_4 darauf angesäuerten Lösung erhielt ich mit Äther neben Essigsäure keine Substanz weiter, die mit NH_3 neutralisiert und mit $BaCl_2$ versetzt eine Fällung ergeben hätte. Nitrophtalsäure wurde also hierbei nicht nachgewiesen.

3. Versuch:

Hier wurde HNO_3 zugesetzt und wieder Chromsalz als Sauerstoffüberträger, 100 ccm Eisessig, 15 gr Nitro-

naphtalin, 50 ccm verd. HNO_3, einige Tropfen Kaliumbichromatlösung, HNO_3 allmählich zugegeben.

Kathode wie in Versuch 2.

Anode: Platindrahtnetz 10×10 cm.

30 Amp. St. bei einer Stromdichte von 1,5—2, Amp. p. qdm wurden eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach Unterbrechung des Stromes wurde die Flüssigkeit stehen gelassen. Es krystallisierte nichts aus, auch nicht auf Zusatz von Wasser, ein Zeichen, dass Nitronaphtalin in der ursprünglichen Menge nicht mehr vorhanden war, erst nach einiger Zeit schied sich etwas Nitronaphtalin ab, das abfiltriert wurde. Die Flüssigkeit wurde ein Stück weit eingedampft, mit Wasser verdünnt und wieder eingedampft, bis etwa auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens, es krystallisierte eine weisse feine krystallinische Substanz aus, die den Schmelzpunkt 216° zeigte. Es wurde das Baryumsalz dargestellt und zwei Ba-Bestimmungen ausgeführt.

Angewandt: 0,1994 gr.

Gefunden 0,1310 gr $BaSO_4$ = 38,6% Ba.

Nitrophtalsäure verlangt 39,0% Ba. Es dürfte also hiernach die Nitrophtalsäure vorliegen. Bei einer Wiederholung des Versuches erhielt ich dieselbe Substanz, aber in geringerer Ausbeute.

Rückblick.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz zusammenfassen.

Die Oxydationen verliefen zum grössten Teil in recht unvollkommener Weise, selbst bei Körpern, die äusserst leicht oxydierbar sind. Die Wahl der Versuchsbedingungen wurde dadurch beeinflusst, dass als Lösungsmittel hauptsächlich nur Eisessig verwandt werden konnte. Versuche in anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, wurden ge-

legentlich ohne Erfolg durchgeführt. Diese Schwierigkeiten liessen sich teilweise dadurch beseitigen, dass man die Körper sulfonierte und sie so zu in Wasser löslichen Stoffen machte. Auch bei diesen Körpern war eine entsprechende Oxydationswirkung nicht erreicht worden.

Bei einigen Körpern wie Zimmtsäure war die Oxydation bis zum Benzaldehyd als Spaltungsprodukt durchführbar, bei anderen wie z. B. beim Nitrotoluol und α-Nitronaphtalin entstanden die entsprechenden Carbonsäuren, wenn auch nur in geringer Ausbeute. Die Azo-toluole lieferten Oxydationsprodukte, deren Struktur nicht ermittelt werden konnte, welche aber jedenfalls als Kondensationsprodukte mit sauren Eigenschaften angesehen werden können.

Es sollten durch diese Arbeit nicht unbedingt mit positiven Resultaten abschliessende Versuche gebracht werden, der Hauptzweck war lediglich der, zur besseren Orientierung in dem umfangreichen Gebiet eine Einführung zu geben.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. K. Elbs im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt.

Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das liebenswürdige Interesse und die anregende Förderung, welche er dieser Arbeit stets angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Mehring, bin in Linden bei Hannover am 22. März 1874 geboren, besuchte dort das Kaiserin Augusta Viktoria-Gymnasium, woselbst ich auch das Reifezeugnis erhielt. Ich besuchte darauf die Technische Hochschule zu Hannover. Bis Herbst 1897 genügte ich meiner Militärpflicht, um dann an der Universität zu Würzburg zu studieren, wo ich im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Hantzsch arbeitete. Im Winter-Semester 1899/1900 bezog ich die Universität zu Giessen und arbeitete im physikalisch-chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. K. Elbs. Hier bestand ich im Winter 1899 das Verbandsexamen und begann Ostern 1900 vorliegende Arbeit, die im Sommersemester 1901 abgeschlossen wurde.